

# Poly(alpha-olefin) production, comprises dehydrogenation polymerization of primary alcohol in the presence of acidic aluminosilicate

**Patent Number : DE10152267**

*International patents classification : C07C-002/02 C07C-002/04 C08F-010/00 C08G-065/34 C07C-001/24 C08F-010/14*

**• Abstract :**

DE10152267 A NOVELTY - Poly(alpha-olefins) are prepared by dehydrogenation polymerization, of primary alcohol(s) with acidic layered aluminosilicate at 60-340 deg. C

USE - Preparation of poly(alpha-olefins).

ADVANTAGE - The method is simpler and more convenient than previous methods. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE10152267 A1 20030430 DW2003-56 C07C-002/04 4p \* AP:  
2001DE-1052267 20011020  
WO200335707 A1 20030501 DW2003-56 C08F-010/00 Ger AP: 2002WO-EP11392  
20021011 DSNW: JP US DSRW: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
IE IT LU MC NL PT SE SK TR  
EP1436336 A1 20040714 DW2004-46 C08F-010/00 Ger FD: Based on

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (COGN-) COGNIS DEUT GMBH &  
CO KG  
(DIER/) DIERKER M  
(GRUN/) GRUNDT E  
(WEST/) WESTFECHTEL A  
(ZAND/) ZANDER L  
Inventor(s) : DIERKER M; GRUNDT E;  
WESTFECHTEL A; ZANDER L

**WO200335707** AP: 2002EP-0782886 20021011; 2002WO-EP11392

20021011 DSR: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE SK TR

**US20040267073** A1 20041230 DW2005-03 C07C-002/02 AP: 2002WO-

EP11392 20021011; 2004US-0493171 20040420

JP2005506414 W 20050303 DW2005-17 C08G-065/34 27p FD: Based on

WO200335707 AP: 2002WO-EP11392 20021011; 2003JP-0538220 20021011

Priority n° : 2001DE-1052267 20011020

Covered countries : 26

Publications count : 5

**• Accession codes :**

Accession N° : 2003-588710 [56]

Sec. Acc. n° CPI : C2003-159695

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A02-A07 A04-G01A A10-B E31-B03D  
E31-P02D E31-P04 E31-P05B

Derwent Classes : A17 E36

Compound Numbers : R01704-K R01704-Q R01704-M  
R01541-K R01541-Q R01541-M RA01JR-K RA01JR-Q  
RA01JR-M R04341-K R04341-Q R04341-M R16529-K  
R16529-Q R16529-M R03126-K R03126-Q R03126-M R16195-  
K R16195-Q R16195-M

**• Update codes :**

Basic update code :2003-56

Equiv. update code :2003-56; 2004-  
46; 2005-03; 2005-17

**Others :**

Technology Abstract

**TECHNOLOGY FOCUS**

**INORGANIC CHEMISTRY** - Preferred Process: The aluminosilicate is acid-loaded to a value in the region of 30-300 mval/100 g. The acid is preferably hydrochloric acid. The layered aluminosilicate is talc, kaolinite, montmorillonite, bentonite or hectorite.  
**POLYMERS** - Preferred Component: The alcohol is of formula R1-OH, where R1 = 6-24C alkyl, optionally saturated, straight chain or branched.

**Keyword Index Terms** [1] 9-0-0-0-CL; 108296-0-0-0-CL; 130082-0-0-0-CL; 101253-0-0-0-CL; 88620-0-0-0-CL; 134785-0-0-0-CL

**UP4** 2003-09

**UE4** 2003-09; 2004-07; 2005-01; 2005-03

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. Mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/035707 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 10/00 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/11392 (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Oktober 2002 (11.10.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch Erklärung gemäß Regel 4.17:  
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für die folgenden Bestimmungsstaaten JP, europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR)
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
101 52 267.3 20. Oktober 2001 (20.10.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): ZANDER, Lars [DE/DE]; Cäcilienstrasse 12, 40597 Düsseldorf (DE). WESTFECHTEL, Alfred [DE/DE]; Menzelweg 74, 40724 Hilden (DE). GRUNDT, Elke [DE/DE]; Kamperstrasse 8, 40589 Düsseldorf (DE). DIERKER, Markus [DE/DE]; Benrodestrasse 129, 40597 Düsseldorf (DE).
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 03/035707 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLY-ALPHA-OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLY-ALPHA-OLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing poly- $\alpha$ -olefins, according to which primary alcohols are subjected to a dehydrating polymerisation in the presence of acidic aluminium phyllosilicates at temperatures ranging between 60 and 340° C and are optionally then hydrogenated. The invention also relates to poly- $\alpha$ -olefins that can be obtained by subjecting branched primary alcohols to a dehydrating polymerisation and then by optionally hydrogenating the product.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Poly- $\alpha$ -Olefinen, wobei man primäre Alkohole in Gegenwart von sauren Aluminoschichtsilikaten einer dehydratisierenden Polymerisation bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 340 C unterwirft sowie ggf. anschließend hydriert sowie Poly- $\alpha$ -Olefinen, dadurch erhältlich, dass man verzweigte primäre Alkohole einer dehydratisierenden Polymerisation unterwirft und ggf. anschließend hydriert.

## Verfahren zur Herstellung von Poly-alpha-Olefinen

### Gebiet der Erfindung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Poly- $\alpha$ -Olefinen durch dehydratisierende Polymerisation in Gegenwart von sauren Aluminoschichtsilikaten und ggf. anschließender Hydrierung sowie Poly- $\alpha$ -Olefine dadurch erhältlich, dass man primäre Alkohole in Gegenwart von sauren Aluminoschichtsilikaten polymerisiert und ggf. anschließend hydriert.

### 10 Stand der Technik

Poly- $\alpha$ -Olefine sind bereits seit längerem bekannt. Sie werden üblicherweise durch Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen in Gegenwart von Katalysatoren hergestellt. Übliche Katalysatoren sind dabei Lewis-Säuren sowie Übergangsmetall-Verbindungen.

15

EP 321 852 B beschreibt die Herstellung von 1-Olefin-Polymerwachsen durch Polymerisation von 1-Olefinen bei Drucken von 0,5 bis 120 bar in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metal-

- 20 EP 401 776 B beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Poly-1-Olefinen, wobei 1-Olefine in Gegenwart eines Katalysators polymerisiert werden, der aus dem Umsetzungsprodukt eines Magnesiumalkoholates mit Titantrichlorid und einer metallorganischen Verbindung der Gruppe I-III des Periodensystems besteht.

- 25 EP 607 773 B beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von niedermolekularen Poly-1-Olefinen durch Homo- oder Copolymerisation eines 1-Olefins bei Temperaturen im Bereich von 20-200° C und Drucken von 0,5 bis 50 bar in Gegenwart eines speziellen Katalysators, wobei man die Molmasse des Polymerisates mittels Wasserstoff so regelt, dass niedermolekulare Poly-1-Olefine mit einer Viskositätszahl unterhalb von 80 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> entstehen.

30

WO 01/19873 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, wobei ein flüssiger Rohstoff, der mindestens ein Olefin enthält, mit einem Katalysator versetzt wird, der einen stabilen BF<sub>3</sub>-Komplex enthält. Die Durchführung der Reaktion ist durch weitere Merkmale gekennzeichnet, die auf spezielle apparative Parameter gerichtet sind.

## Beschreibung der Erfindung

Obwohl eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Poly- $\alpha$ -Olefinen aus dem Stand der Technik bekannt sind, besteht gleichwohl ein ständiges Bedürfnis, Verfahren bereit zu stellen, durch die Poly- $\alpha$ -Olefine zugänglich sind. Weiterhin besteht ein Bedürfnis nach neuen Poly- $\alpha$ -Olefinen, die auf herkömmliche Weise nicht zugänglich sind.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Umsetzung von sauren Aluminoschichtsilikaten mit primären Alkoholen auf elegante Weise Poly- $\alpha$ -Olefine zugänglich sind, und insbesondere auch neue Poly- $\alpha$ -Olefine, die interessante Eigenschaften aufweisen, wie geringe Oxidationsauffälligkeit und niedrige Viskosität.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Poly- $\alpha$ -Olefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man primäre Alkohole in Gegenwart von sauren Aluminoschichtsilikaten einer dehydratisierenden Polymerisation bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 340 °C unterwirft und ggf. anschließend hydriert.

In einer bevorzugten Ausführungsform führt man die Reaktion unter Auskreisung des entstehenden Wassers durch.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktion unter Schutzgas, insbesondere Stickstoff, durchgeführt.

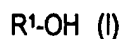
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stellt man die Reaktionstemperatur derart ein, dass man das System enthaltend das gewünschte Olefin und das saure Aluminoschichtsilikat solange erhitzt, bis eine Wasserabscheidung beobachtet wird und diese Temperatur solange hält, bis keine weitere Abspaltung von Wasser mehr erfolgt. Anschließend wird der Katalysator entfernt, beispielsweise durch Filtration, wobei ein blankes, flüssiges Produkt erhalten wird. Auch in dieser Ausführungsform wird vorteilhafter Weise unter Inertgas, vorzugsweise Stickstoff, gearbeitet.

Hinsichtlich der Natur der einzusetzenden primären Alkohole gibt es für das erfindungsgemäße Verfahren an sich keinerlei Beschränkung. Vorzugsweise wählt man solche Alkohole, die mindestens eine

primäre OH-Gruppe, vorzugsweise eine oder zwei primäre OH-Gruppen enthalten und die insbesondere 6 bis 72 C-Atome pro Molekül aufweisen. Die Alkohole können einzeln oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden. Die Alkohole können linear oder verzweigt, gesättigt oder ein- bzw. mehrfach ungesättigt, insbesondere olefinisch ungesättigt, sein.

5

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man als primäre Alkohole monofunktionelle Verbindungen der Formel (I) ein



10

worin der Rest  $R^1$  eine Alkylgruppe mit 6 bis 72 C-Atomen bedeutet, der gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein kann. Beispiele für geeignete primäre monofunktionelle geradkettige Alkohole der Formel (I) sind Hexanol, Heptanol, Octanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, Nonadecanol, Eicosanol, Docosanol, Tetracosanol, 10-Undecen-1-ol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Ricinolalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol, Arachidonalkohol, Erucaalkohol, Brassidylalkohol. Beispiele für geeignete primäre monofunktionelle verzweigte Alkohole der Formel (I) sind solche, die mindestens eine Methylverzweigung in der Alkylgruppe aufweisen, die an jeder beliebigen Stelle in der Alkylkette sein kann wie beispielsweise bei Isononylalkohol, Isostearylalkohol oder Isotridecylalkohol. Weitere geeignete primäre monofunktionelle verzweigte Alkohole sind die dem Fachmann bekannten Guerbetalkohole, die bekanntlich durch Dimerisierung von Fettalkoholen zugänglich sind und sich strukturell dadurch auszeichnen, dass sie in  $\alpha$ -Stellung zur endständigen  $CH_2OH$ -Gruppe einen längeren Alkylrest vorzugsweise mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweisen. Geeignete Guerbetalkohole sind 2-Hexyldecanol, 2-Butyloctanol, 2-Octyl-dodecanol und 2-Hexyldecylpalmitat/stearat, 2-Ethylhexanol und 2-Propylheptanol.

Bevorzugte primäre Alkohole der Formel (I) sind monofunktionelle verzweigte Alkohole, die vorzugsweise eine oder mehrere Methyl- oder  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkylgruppen als Verzweigung aufweisen, wobei die Verzweigungen über den ganzen Alkylrest des Alkohols verteilt sein können. Sofern es sich bei der Verzweigung um Methylgruppen handelt, ist es ebenso möglich, dass mehrere, bevorzugt 2 bis 6, Methylgruppen über den Alkylrest des Alkohols verteilt sind. Sofern es sich um eine  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkylgruppe als Verzweigung handelt, sind vorzugsweise keine weiteren Verzweigungen im Alkylrest des Alkohols vorhanden. Insbesondere geeignet sind Guerbetalkohole, vorzugsweise 2-Ethylhexylalkohol.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man als Alkohole primäre zweifunktionelle Alkohole (mit 2 Hydroxylgruppen) ein, die gesättigt oder ungesättigt sein können wie 1,5-Pentandiol, 1,8-Octandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,12 Dodecandiol oder die dem Fachmann bekannten Dimer- und/oder Trimeralkohole ein. Unter Dimerdiol/Trimertriolen sind technische Gemische zu verstehen, die durch Oligomerisierung von ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen oder deren Methylester und nachfolgende Hochdruckhydrierung erhalten werden. Bei der Oligomerisierung treten durchschnittlich zwei bis drei Fettsäuren zusammen und bilden Dimere bzw. Trimere, die überwiegend cycloaliphatische Strukturen aufweisen. Die Oligomerisierung kann thermisch oder in Gegenwart von Edelmetallkatalysatoren durchgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt die Reaktion in Gegenwart von Tonerden. Neben den Fettsäuren können auch deren Ester, vorzugsweise Methylester dimerisiert werden. Dimerdiol/Trimerdiol-Gemische, die im Sinne der Erfindung besonders bevorzugt sind, werden durch Oligomerisierung von technischer Ölsäure und nachfolgender Hochdruckhydrierung erhalten und weisen einen Dimerdiolgehalt von 33 bis 99 Gew.-% sowie einen Trimertriolgehalt von 1 bis 67 Gew.-% auf. Den Dimerdiolen kommt innerhalb der Gruppe der zweifunktionellen Alkoholen besondere Bedeutung zu, da damit Poly-Olefine hergestellt werden können mit äußerst interessanten Eigenschaften, wie zum Beispiel hohe Viskosität.

Die Reaktionszeiten während der Polymerisation sind an sich moderat und liegen üblicherweise im Bereich von 2 bis 48 Stunden. Wie bereits gesagt ist es bevorzugt, die Reaktion unter Inertgas durchzuführen und entstehendes Reaktionswasser kontinuierlich aus dem System auszukreisen. In diesem Falle kann die Länge der Reaktionszeit dadurch festgestellt werden, dass keine weitere Wasserabscheidung mehr stattfindet. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass nur die minimal erforderliche Reaktionszeit eingestellt wird und eine weitere thermische Belastung des Systems vermieden wird.

Beim Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Reaktion durch saure Aluminoschichtsilikate induziert. Vorzugsweise beträgt die Säurebeladung der Aluminoschichtsilikate dabei 3 bis 300 mval/100g. Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass der Katalysator nur in relativ geringen Mengen eingesetzt wird und dass er weitgehend wiederverwendet werden kann. Aluminoschichtsilikate sind Mineralien mit silikatischer Grundstruktur, in denen miteinander über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Silikatschichten mit teilweise eingelagerten Aluminium<sup>3+</sup>-Ionen vorliegen, und wobei diese zweidimensional unendlichen anionischen Silikatschichten über Kationen einer Zwischenschicht elektrostatisch vernetzt sind. Struktur und

Zusammensetzung derartiger Schichtsilikate sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt und können der einschlägigen Literatur entnommen werden.

Beispiele für Aluminoschichtsilikate sind Talk, sowie Tone mit Blattstruktur, wie Kaolinit, Montmorillonit,  
5 Bentonite und Hectorite.

Die Menge des säurebeladenen Aluminiumschichtsilikates ist an sich nicht kritisch. Üblicherweise wird der Katalysator in dem erfindungsgemäßen Verfahren jedoch in einer Menge von – bezogen auf den eingesetzten Alkohol – 1-100 Gew.% eingesetzt. Die bevorzugte Menge liegt im Bereich von 1 bis 10  
10 Gew.%. Die Art der Säure der säurebeladenen Aluminoschichtsilikate ist an sich keinen speziellen Einschränkungen unterworfen. Bevorzugt sind jedoch insbesondere Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere HCl, sowie Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Besonders bevorzugt als Katalysatoren sind im Sinne der vorliegenden Erfindung säurebeladene  
15 Montmorillonite. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden dabei K-Katalysatoren mit der oben beschriebenen Säurebeladung eingesetzt. Diese Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt und kommerziell von der Firma Südchemie erhältlich. Erfindungsgemäß ist dabei insbesondere der kommerziell erhältliche Typ K5. Ganz allgemein gilt, dass die K-Katalysatoren allein oder in Kombination miteinander eingesetzt werden können.

20 Als Katalysatoren können einerseits solche Aluminoschichtsilikate eingesetzt werden, die herstellungsbedingt bereits die erforderliche kritische Säurebeladung im oben genannten Bereich aufweisen, wie es beispielsweise bei den K-Katalysatoren vom Typ K5 der Fall ist. Es ist jedoch auch möglich, solche Aluminoschichtsilikate als Katalysatoren einzusetzen, die herstellungsbedingt zunächst eine geringere  
25 Säurebeladung aufweisen, die jedoch nachträglich mit soviel Säure beladen wurden, dass ihre Säurebeladung im oben genannten kritischen Bereich liegt.

Der Alkohol wird üblicherweise in wasserfreier Form angesetzt. Es ist jedoch auch möglich, Alkohole technischer Qualität mit einem Wassergehalt von bis zu ca. 2 Gew.% einzusetzen.

30 Der Oligomerisierungsgrad der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Poly- $\alpha$ -Olefine liegt im Bereich von 1 bis 10. Eine gezielte Einstellung des Oligomerisierungsgrades kann insbesondere dadurch erreicht werden, dass man das beim Auskreisen von Wasser mitgeschleppte Olefin wieder in



die Reaktionsmischung zurückführt; dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn man höhere Oligomerisierungsgrade einstellen möchte.

- 5 Einer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung entsprechend kann sich der dehydratisierenden Polymerisation eine Hydrierung der erhaltenen Poly- $\alpha$ -Olefine anschließen (sogenannte Härtung). Die Hydrierung kann in an sich bekannter Weise bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 250°C, vorzugsweise 190 bis 210°C, und Drücken von 50 bis 150 (Niederdruck-Verfahren) oder 150 bis 350 bar (Hochdruck-Verfahren) erfolgen. Als Katalysatoren eignen sich die aus dem Stand der Technik bekannten Hydrierkatalysatoren wie Nickel oder die Edelmetallkatalysatoren, insbesondere auf Basis von
- 10 Platin oder Palladium. Als besonders geeignet Edelmetallkatalysatoren haben sich Palladiumkatalysatoren erwiesen, insbesondere Palladium auf Kohle. Man kann den Katalysator in Form einer Suspension oder in fester Form zu den Poly- $\alpha$ -Olefinen in üblichen Mengen geben, die für das bevorzugte Palladium auf Kohle im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.% - berechnet als Palladium - liegt. Es ist jedoch auch möglich, den Katalysator auf einem festen Trägermaterial anzuordnen wie Aktivkohle, Graphit, Kieselgur,
- 15 Kieselgel, Spinelle, Aluminiumoxid oder keramische Materialien in Frage. Ebenso haben sich die Nickelkatalysatoren, beispielsweise suspendiertes Nickel wie Nysofact 101 I a (Fa. Engelhard) als geeignet erwiesen, welches vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.% - gezogen auf Nickel - eingesetzt wird.
- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren der dehydratisierenden Polymerisation und ggf. anschließender Hydrierung ermöglicht aufgrund seiner flexiblen Einsetzbarkeit auch den Zugang zu neuen Poly- $\alpha$ -Olefinen auf Basis ungesättigter primärer monofunktioneller Alkohole, verzweigter primärer monofunktioneller Alkohole und/oder primärer Diole.
- 25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher Poly- $\alpha$ -Olefine dadurch erhältlich, dass man ungesättigte primäre monofunktionelle Alkohole in Gegenwart von sauren Aluminoschichtsilikaten einer dehydratisierenden Polymerisation bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 340 °C unterwirft.
- 30 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Poly- $\alpha$ -Olefine dadurch erhältlich, dass man verzweigte primäre monofunktionelle Alkohole in Gegenwart von sauren Aluminoschichtsilikaten einer dehydratisierenden Polymerisation bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 340 °C unterwirft und ggf. anschließend hydriert.

Noch ein Gegenstand der Erfindung betrifft Poly- $\alpha$ -Olefine dadurch erhältlich, dass man primäre Diole in Gegenwart von sauren Aluminoschichtsilikaten einer dehydratisierenden Polymerisation bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 340 °C unterwirft und ggf. anschließend hydriert.

Die geeigneten Verfahrensbedingungen der Polymerisation und der Hydrierung einschließlich der Katalysatoren, Mengenverhältnisse und der einzusetzenden primären Alkohole wurden bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren diskutiert.

Eine genaue Strukturformel für die erhaltenen Poly- $\alpha$ -Olefine kann nicht angegeben werden, da die fraglichen primären Alkohole unter den dehydratisierenden Bedingungen bei der Polymerisation in verschiedenste ungesättigte Monomere isomerisiert werden, die dann miteinander polymerisieren.

Die neuen Poly- $\alpha$ -Olefine sind farblose oder gelbliche Produkte, die flüssig oder fest sein können.

### Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich die Gew.% Angaben des Katalysators K5 (kommerziell erhältlich von der Firma Südchemie / DE) jeweils auf die eingesetzte Menge an Alkohol. Hinsichtlich der analytischen Charakterisierung der erhaltenen Produkte wurden folgende Abkürzungen verwendet: SZ = Säurezahl; IZ = Jodzahl; OHZ = Hydroxylzahl.

#### A) Herstellung der Poly- $\alpha$ -Olefine

##### 10 Beispiel 1

250 g Octanol wurden in Gegenwart von 10 Gew.% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion gehalten und solange durchgeführt bis keine weitere Abspaltung von Wasser erfolgte. Der Reaktionsansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt und lieferte ein blankes, flüssiges Produkt.

##### Beispiel 2

500 g Dodecanol wurden in Gegenwart von 5 Gew.% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion gehalten und solange durchgeführt bis keine weitere Abspaltung von Wasser erfolgte. Der Reaktionsansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt und lieferte ein blankes, flüssiges Produkt.

Analytik: SZ = 0,3; IZ = 100

##### 25 Beispiel 3

500 g Lorol spezial (Fa. Cognis Deutschland GmbH) wurden in Gegenwart von 5 Gew.% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion gehalten und solange durchgeführt bis keine weitere Abspaltung von Wasser erfolgte. Der noch heiße Reaktionsansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt und lieferte ein blankes, flüssiges, gelbliches Produkt.

Analytik: SZ = 0,3; IZ = 94; OHZ = 0,4

**Beispiel 4**

500 g Ocenol 50/55 (Fa. Cognis Deutschland GmbH) wurden in Gegenwart von 5 Gew.% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser  
5 Temperatur wurde die Reaktion gehalten und solange durchgeführt bis keine weitere Abspaltung von Wasser erfolgte. Der noch heiße Reaktionsansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt und lieferte ein gelbliches, festes Produkt.

Analytik: SZ= 0,2; IZ= 77; OHZ= 6,5

**10 Beispiel 5**

500 g Isononylalkohol wurden in Gegenwart von 5 Gew.% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion gehalten und solange durchgeführt bis keine weitere Abspaltung von Wasser erfolgte. Der noch  
15 heiße Reaktionsansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt und lieferte ein blankes, farbloses Produkt.

Analytik: SZ= 0,1; IZ= 137; OHZ= 0,5

**Beispiel 6**

20

500 g Hexandiol-1,6 wurden in Gegenwart von 5 Gew.% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion gehalten und solange durchgeführt bis keine weitere Abspaltung von Wasser erfolgte. Der noch  
25 heiße Reaktionsansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt und lieferte ein gelbliches, pastöses Produkt.

Analytik: SZ =0,2; IZ= 34; OHZ= 61

**Beispiel 7**

30

500 g Isotridecylalkohol wurden in Gegenwart von 5 Gew.% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktion gehalten und solange durchgeführt bis keine weitere Abspaltung von Wasser erfolgte. Der noch

heiße Reaktionsansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt und lieferte ein blankes, farbloses Produkt.

Analytik: SZ= 0,1; IZ= 197; OHZ= 2,7

5 **Beispiel 8**

1200 g 2-Ethylhexanol wurden in Gegenwart von 5 Gew.% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktionsmischung solange gehalten, bis keine weitere Abspaltung des Wassers erfolgte. Der noch heiße Reaktionsansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt. Nach Abdestillation der Leichtsieder erhielt man blankes, farbloses Produkt.

Analytik: SZ = 0,2; IZ = 217; OHZ = 0,4.

**Beispiel 9**

15

2800 g 2-Octyldodecanol wurden in Gegenwart von 5 Gew.% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktionsmischung solange gehalten, bis keine weitere Abspaltung des Wassers erfolgte. Der noch heiße Ansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt. Nach Abdestillation der Leichtsieder erhielt man blankes, farbloses Produkt.

20

Analytik: OHZ= 0,1; JZ= 127

**Beispiel 10**

25

2800 g Dimerdiol (Sovermol 908; Fa Cognis Deutschland GmbH & Co.KG) wurde in Gegenwart von 5 Gew.% des Katalysators K5 unter Stickstoffatmosphäre erhitzt, bis eine Wasserabscheidung beobachtet wurde. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktionsmischung solange gehalten, bis keine weitere Abspaltung des Wassers erfolgte. Der noch heiße Ansatz wurde vom Katalysator durch Filtration entfernt. Nach Abdestillation der Leichtsieder erhielt man blankes, farbloses Produkt.

30

Analytik: OHZ= 14,6; SZ= 0,3; JZ= 100

**B) Beispiele für die Hydrierung der Poly- $\alpha$ -Olefine**

Die Gew.-%-Angabe bei dem Hydrierkatalysator bezieht sich auf die Mengenangabe von Palladium.

**Beispiel 11**

- 5 560 g Poly- $\alpha$ -Olefin auf Basis 2-Ethylhexanol erhalten aus Beispiel 8) und 0.05 Gew.% Palladium auf Kohle wurde 5 Stunden bei 200 °C mit 100 bar Wasserstoff behandelt. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Produkt desodoriert.  
Analytik: OHZ =0,1; JZ: 1,1; SZ: 0,1

**Beispiel 12**

- 10 1380 g Poly- $\alpha$ -Olefin auf Basis von Octanol erhalten aus Beispiel 1) und 0.05 Gew. % Palladium auf Kohle wurde 5 Stunden bei 200 °C mit 100 bar Wasserstoff behandelt. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Produkt desodoriert.  
Analytik: OHZ= 3,4; SZ= 0,2; JZ= 16,4

15

**Beispiel 13**

- 20 1380 g Poly- $\alpha$ -Olefin auf Basis von Dimerdiol erhalten aus Beispiel 10) und 0.05 Gew.% Palladium auf Kohle wurde 5 Stunden bei 200 °C mit 100 bar Wasserstoff behandelt. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Produkt desodoriert.  
Analytik: OHZ = 1,2; JZ= 9,7

**Beispiel 14**

- 25 290 g Poly- $\alpha$ -Olefin auf Basis von Hexandio1,6 erhalten aus Beispiel 6) und 0.05 Gew.% Palladium auf Kohle wurde 5 Stunden bei 200 °C mit 100 bar Wasserstoff behandelt. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Produkt desodoriert.  
Analytik: OHZ =70; JZ= 11,4

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Poly- $\alpha$ -Olefinen, wobei man primäre Alkohole in Gegenwart von sauren Aluminoschichtsilikaten einer dehydratisierenden Polymerisation bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 340° C unterwirft und ggf. anschließend hydriert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Säurebeladung der Aluminoschichtsilikate auf Werte im Bereich von 3 bis 300 mval/100g einstellt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man HCl-beladene Aluminoschichtsilikate einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei man die Aluminoschichtsilikate auswählt aus der Gruppe der Talke, Kaolinite, Montmorillonite, Bentonite und Hectorite.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei man primäre monofunktionelle Alkohole der Formel (I)
- $R^1-OH \quad (I)$
- einsetzt, worin der Rest R1 eine Alkylgruppe mit 6 bis 72 C-Atomen bedeutet, der gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein kann.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei man primäre monofunktionelle verzweigte Alkohole der Formel (I), vorzugsweise Guerbetalkohole, insbesondere 2-Ethylhexylalkohol, einsetzt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei man primäre zweifunktionelle Alkohole, vorzugsweise Dimerdiole, einsetzt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei man die erhaltenen Poly- $\alpha$ -Olefine anschließend hydriert, vorzugsweise solche Poly- $\alpha$ -Olefine, die durch dehydratisierende Polymerisation von ungesättigten primären Alkoholen, verzweigten primären monofunktionellen Alkoholen und/oder primärer zweifunktioneller Alkoholen hergestellt worden sind.

9. Poly- $\alpha$ -Olefine **dadurch erhältlich**, dass man ungesättigte primäre monofunktionelle Alkohole in Gegenwart von sauren Aluminoschichtsilikaten einer dehydratisierenden Polymerisation bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 340 °C unterwirft.
- 5 10. Poly- $\alpha$ -Olefine **dadurch erhältlich**, dass man verzweigte primäre monofunktionelle Alkohole in Gegenwart von sauren Aluminoschichtsilikaten einer dehydratisierenden Polymerisation bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 340 °C unterwirft und ggf. anschließend hydriert.
- 10 11. Poly- $\alpha$ -Olefine nach Anspruch 10, **dadurch erhältlich**, dass man verzweigte primäre Alkohole, vorzugsweise Guerbetalkohole und insbesondere 2- Ethylhexylalkohol, einer dehydratisierenden Polymerisation unterwirft und ggf. anschließend hydriert.
- 15 12. Poly- $\alpha$ -Olefine **dadurch erhältlich**, dass man primäre zweifunktionelle Alkohole in Gegenwart von sauren Aluminoschichtsilikaten einer dehydratisierenden Polymerisation bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 340° C unterwirft und ggf. anschließend hydriert.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/11392

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BALLANTINE, JAMES A. ET AL: "Chemical conversions using sheet silicates: novel intermolecular dehydrations of alcohols to ethers and polymers" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS (1981), (9), 427-8, XP009004937 the whole document --- -/--	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☐ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 March 2003

Date of mailing of the international search report

03/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Balmer, J-P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/11392

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; DOBRYANSKII, A. F. ET AL: "The dehydration of 2-ethylhexanol over an aluminum silicate catalyst" retrieved from STN Database accession no. 55:143389 XP002229141 abstract &amp; TRUDY LENINGRAD. TEKHNOL. INST. IM. LENSOVETA (1959), (NO. 51), 94-7,</p>	1-12
Y	<p>----- DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; REPPE, WALTER ET AL: "Ethynylation. V. Reactions of hydrated ethynylation products. Dehydration of gamma.-alkanediols" retrieved from STN Database accession no. 50:89209 XP002229142 abstract &amp; ANN. (1955), 596, 80-158, -----</p>	1-12

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/11392

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	BALLANTINE, JAMES A. ET AL: "Chemical conversions using sheet silicates: novel intermolecular dehydrations of alcohols to ethers and polymers" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS (1981), (9), 427-8, XP009004937 das ganze Dokument --- -/--	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. März 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/04/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Balmer, J-P

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; DOBRYANSKII, A. F. ET AL: "The dehydration of 2-ethylhexanol over an aluminum silicate catalyst" retrieved from STN Database accession no. 55:143389 XP002229141 Zusammenfassung &amp; TRUDY LENINGRAD. TEKHNOL. INST. IM. LENSOVETA (1959), (NO. 51), 94-7,</p>	1-12
Y	<p>----- DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; REPPE, WALTER ET AL: "Ethynylation. V. Reactions of hydrated ethynylation products. Dehydration of gamma.-alkanediols" retrieved from STN Database accession no. 50:89209 XP002229142 Zusammenfassung &amp; ANN. (1955), 596, 80-158, -----</p>	1-12